

2010 年度 修士論文要旨

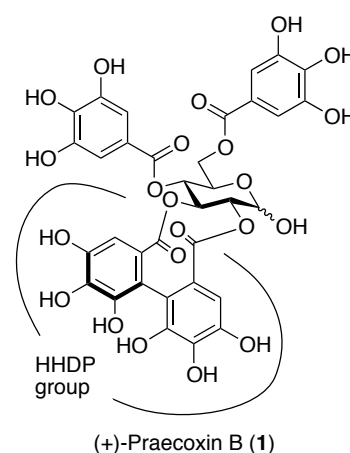
(+)-Praecoxin B の全合成及び酸性試薬としてのモレキュラーシーブス 5A の利用

関西学院大学大学院理工学研究科

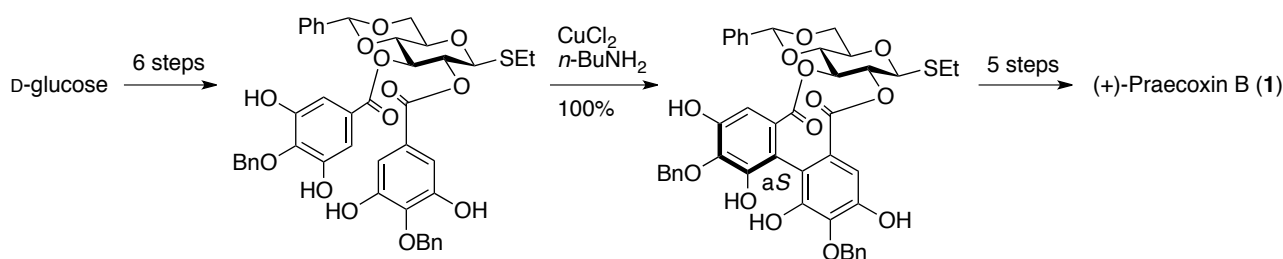
化学専攻 山田研究室 廣兼 司

1. (+)-Praecoxin B の全合成

(+)-Praecoxin B (**1**) は 1983 年に奥田らによってキブシ科の *Stachyurus praecox* の葉から単離、構造決定されたエラジタンニンである¹⁾。**1** は D-glucose の 2,3 位酸素に (*S*)-HHDP 基架橋を有し、1997 年に Khanbabaee らによって全収率 11% で初めての全合成が達成された²⁾。しかし、彼らはラセミ体の HHDP 基を直接導入する速度論的光学分割法を取っていたため、全収率が低かった。そこで私達は、D-glucose 誘導体 **2** の $\text{CuCl}_2/n\text{-BuNH}_2$ 錯体を用いた酸化的フェノールカップリング反応により、高収率かつ高アトロプ選択的に HHDP 基架橋を構築した。この方法により全収率 32% (全 12 段階) で (+)-Praecoxin B (**1**) の全合成を達成した (Scheme 1)。



Scheme 1.

**2. 酸性試薬としてのモレキュラーシーブス 5A の利用**

モレキュラーシーブス (MS) は合成ゼオライトの一種で、均一な大きさ、形の細孔を持っている。細孔径は、MS 5A では 0.5 nm であり、その細孔より小さな分子は中に侵入できるが、大きな分子は侵入できないという分子ふるい作用を持つ。有機合成では、ほとんどの場合脱水剤として利用されるが、MS 3A と MS 4A は、アセチル化や脱アセチル化などの塩基性試薬として用いられる場合がある。当研究室の朝倉と星田は、MS 5A が酸性の性質を有することを報告し、1,2,4-orthoacetyl- α -D-glucopyranose の合成に利用できることを見出したが、その適用範囲は限られていた。今回、MS 5A の酸性が、アルコールのアセタール性保護基の導入に利用できることが判ったので報告する。本法は特に、第一級ア

アルコールにエトキシエチル (EE) 基とメトキシイソプロペニル (MIP) 基を導入するのに有効であった。反応後の精製が MS 5A を除去するための濾過と、濾液の濃縮だけでよい事も、大きな利点であった。MIP 基は酸に対して非常に不安定であり、シリカゲルの弱酸でさえ、保護基が外れる場合があり、本法は非常に有効な方法と考えられる。

